

2016年度 修士論文要旨

## 2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノールの オキシドバナジウム(IV)錯体における結晶多形

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 御厨研究室 表 正高

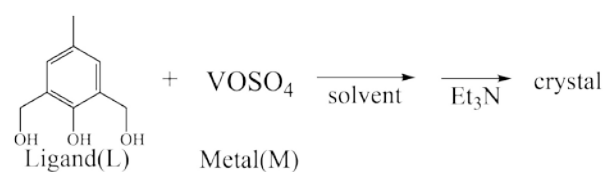
**序論** 化学組成が同一で結晶が異なる現象を多形といい、結晶構造に着目して結晶多形と呼ぶことができる。この現象は多様な物性と関連して、固体科学上非常に興味深い。近年、結晶溶媒が異なる場合でも中心構造が同一で結晶系が異なるものについても結晶多形であると広義に解釈するようになってきた。これらは、狭義の結晶多形と区別するために擬結晶多形と呼ばれている<sup>1)</sup>。これらの結晶形の違いは溶媒への溶解度、熱力学安定性などの物理化学的性質に影響を及ぼすことから、応用研究ばかりでなく基礎研究としても重要である。しかし、核の生成と結晶の成長過程においての相互関係はほとんど解明されておらず、結晶形のコントロールは未だに難しい問題である<sup>2)</sup>。

分子間水素結合は分子間の結合形成に高い指向性を有するために、結晶構造のコントロールにおいて水素結合は有効である。ヒドロキシ基を3個持つ2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール(H<sub>3</sub>bhmp)は、この観点から興味深い配位子である。H<sub>3</sub>bhmpは配位する際に様々な水素結合ネットワークを形成することが予想され、結晶化の条件によって分子間水素結合が結晶多形に色々な影響を及ぼすことが期待される。

当研究室では、H<sub>3</sub>bhmpを用いてオキシドバナジウム四核錯体が合成され、結晶構造が明らかにされてきた<sup>3)</sup>。その結果、合成条件により異なる結晶を与える場合があることが見出された。しかしながら、その詳細については不明なままである。

本研究ではH<sub>3</sub>bhmpのオキシドバナジウム四核錯体について、これまでのものと同じ条件および異なる合成条件で結晶化を試み、この系の結晶多形について新たな知見を得ることを目的として研究を行った<sup>4, 5)</sup>。

**実験** 図1の反応経路に従って合成を行い、6種類の錯体を合成した。これらの錯体について元素分析、赤外吸収スペクトル、拡散反射スペクトルおよび単結晶X線構造解析を行い、キャラクタイズした。



complex number	ratio of L : M	solvent	reaction and crystalized temperature
1	2 : 1	1,4-dioxane+MeOH	r. t.
1'	1 : 1	1,4-dioxane+MeOH	r. t.
2	1 : 1	EtOH	r. t.
2'	1 : 2	EtOH	r. t.
3	2 : 1	1,4-dioxane+MeOH	0°C
4	2 : 1	1,4-dioxane+MeOH	0°C

**結果および考察** X線構造解析の結果を図2に示す。このことから、本研究に

図1 バナジウム錯体の合成経路図

においては、(Et<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[(VO)<sub>4</sub>(Hbhmp)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OR)<sub>2</sub>] (R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)を基本骨格とする擬結晶多形の関係にある3種類の錯体が単離されたことが分かった。溶媒をメタノール、エタノールと変化させることで、アルコキシド架橋が変化していることが分かった。錯体1および錯体2は無溶媒結晶であり、金属錯体間の水素結合により一次元鎖を形成していた。一方で、合成の際の配位子の割合を小さくする

と、溶媒を含む錯体 **1'**、錯体 **2'** が生成した。錯体 **1'** は結晶溶媒として、**1,4**-ジオキサン、錯体 **2'** は水分子が入っていた。これらの錯体 **1'** および錯体 **2'** は隣接する 3 つの錯体と水素結合を形成していることにより、二次元の構造を形成していた。これらは類似の結晶構造を有しているが、溶媒の影響により錯体 **1'** は **kagomé** 格子、錯体 **2'** は **bounce** 格子になっていた。錯体 **1'** および錯体 **2'** については、結晶構造中に空隙が見られたため、窒素吸着を測定した。錯体 **1'** は吸着特性が見られなかったが、錯体 **2'** は IUPAC 分類において II 型に分類される吸着が見られることがわかった。一方、錯体 **1** の合成および結晶化の際の温度を 0 °C にすることにより、三次元の水素結合を有する錯体 **3** が生成した。この錯体 **3** は、錯体 **1** の生成過程に存在する熱力学的に準安定な状態であると考えられる。錯体 **3** と同時に 5 価の 2 核錯体である錯体 **4** が生成した。

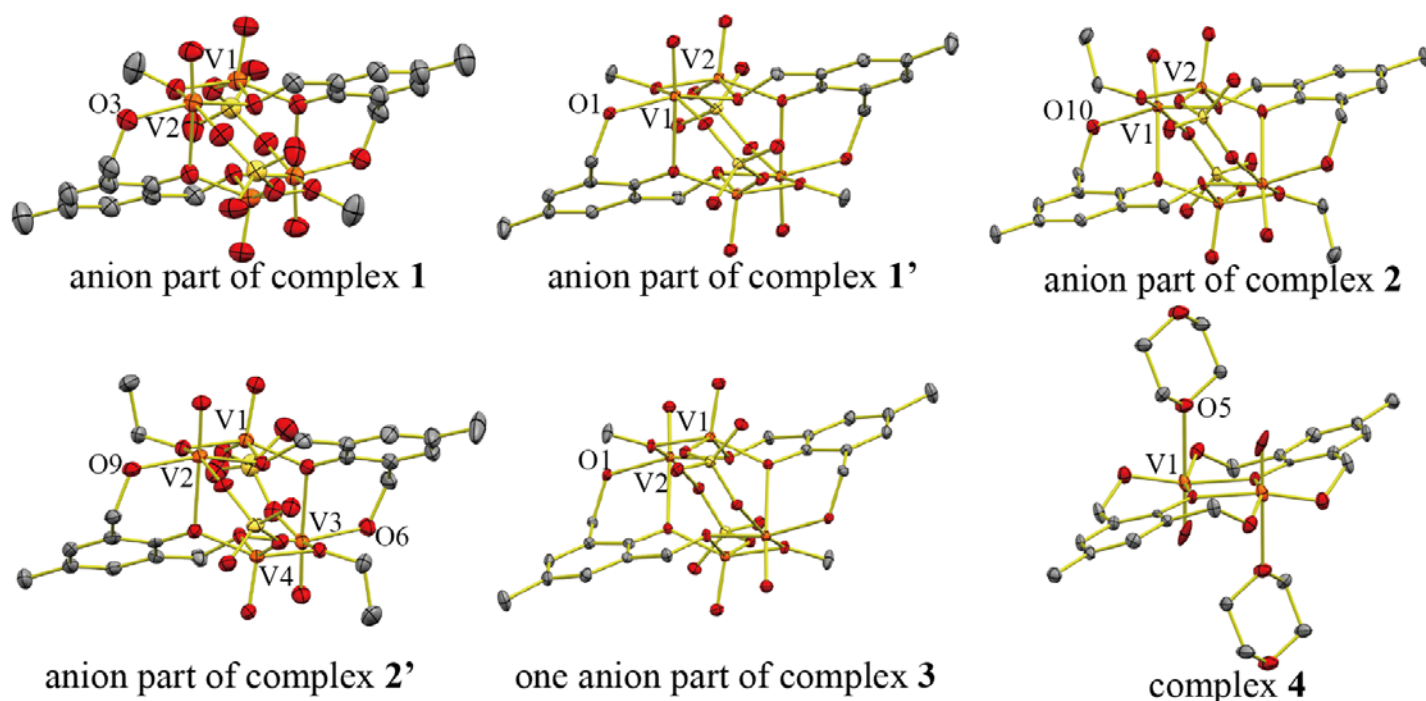


図 2 錯体の結晶構造

- 1) D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, M. Polito, in *Structure and Bonding*, **2009**, Vol. 119, pp. 25–50.
- 2) T. Sakai, K. Katagiri, Y. Uemura, H. Masu, M. Tominaga, I. Azumaya, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 308.
- 3) M. Mikuriya, M. Fukutani, D. Yoshioka, *X-ray Struct. Anal. Online* **2015**, *31*, 33.
- 4) M. Mikuriya, M. Fukutani, M. Omote, D. Yoshioka, R. Mitsuhashi, *X-ray Struct. Anal. Online* **2016**, *32*, 15.
- 5) M. Mikuriya, M. Fukutani, M. Omote, D. Yoshioka, R. Mitsuhashi, H. Tanaka, M. Handa, *X-ray Struct. Anal. Online* **2016**, *32*, 29.